

**DE19813443**

Publication Title:

New polymer particles which are useful for absorption of aqueous fluids

Abstract:

Polymer particles which absorb water, aqueous fluids and serous fluids are claimed. The polymers comprise hydrogel polymers which contain carboxylate groups. The particles are crosslinked on the surface in the powder state. The particles may be prepared (i) by coating with at least one polyalkylene glycol in the hydrogel state, and (ii) with a surface crosslinker which is free of polyalkylene glycol. Also claimed is the preparation of particles (as described above) comprising: (a) moistening (at least partially) particles of a hydrogel of a water-absorbing polymer with at least one polyalkylene glycol, in direct form or in the form of a solution; (b) drying the mixture of polymer and polyalkylene glycol under conditions such that a powdery, flowable state is achieved; (c) optionally reducing the particle size of the dried, coated absorbent polymer, using mechanical means; (d) coating the dried particles of water-absorbent polymer with a surface crosslinker, in direct form or in the form of a solution; and (e) heating the coated, water-absorbent particles under conditions such that the surface crosslinker and carboxyl groups of the water-absorbent polymer react, resulting in crosslinking of the surface.

-----

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 13 443 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 198 13 443.6  
㉔ Anmeldetag: 26. 3. 98  
㉕ Offenlegungstag: 8. 10. 98

㉙ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 J 3/24**  
C 08 J 3/12  
C 08 L 33/02  
C 08 L 51/02  
B 01 J 20/26  
A 61 L 15/60

**DE 198 13 443 A 1**

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

㉙ Anmelder:  
Stockhausen GmbH & Co. KG, 47805 Krefeld, DE

㉚ Erfinder:  
Breitbach, Ludger, Dr., 47269 Duisburg, DE;  
Mertens, Richard, Dr., 47803 Krefeld, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Rechercheantrag gem. Paragraph 43 Abs. 1 Satz PatG ist gestellt

㉛ Wasser- und wäßrige Flüssigkeiten absorbierende Polymerisatteilchen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

㉜ Die Erfindung betrifft an der Oberfläche nachvernetzte, Wasser und wäßrige Flüssigkeiten absorbierende Polymereteilchen mit verbesserter Aufnahmegeschwindigkeit, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung. Erfindungsgemäß werden Hydrogelteilchen mit Polyalkylenglykolen beschichtet, getrocknet und an der Oberfläche mit Nachvernetzern vernetzt. Die erfindungsgemäßen Absorber werden zur Absorption von wäßrigen Flüssigkeiten, beispielsweise in Hygieneartikeln, in Stromkabeln, im Agrarbereich und als Wirkstoffträger verwendet.

**DE 198 13 443 A 1**

Die Erfindung betrifft pulverförmige, vernetzte, Wasser, wäßrige und seröse Flüssigkeiten absorbierende Polymerteilchen mit verbesserter Aufnahmegeschwindigkeit, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung. Die Polymerteilchen sind aus carboxylatgruppenhaltigen Polymeren aufgebaut und werden im Hydrogelzustand mit Polyalkylen- glykol beschichtet und anschließend im getrockneten Zustand einer Oberflächenachvernetzung unterzogen. Sie zeigen ein hohes Eigenschaftsniveau bei der Absorption von Wasser, wäßrigen Flüssigkeiten und Blut und sind u. a. zur Anwendung im Hygienesektor, im Agrarbereich, bei der Kabelisolierung und als Wirkstoffträger geeignet.

Superabsorbierende Polymere stellen wasserunlösliche, vernetzte Polymere dar, die in der Lage sind, unter Quellung und Ausbildung von Hydrogelen große Mengen an wäßrigen Flüssigkeiten und Körperflüssigkeiten, wie z. B. Urin oder Blut, aufzunehmen und die absorbierte Flüssigkeitsmenge unter einem bestimmten Druck zurückzuhalten. Durch diese charakteristischen Absorptionseigenschaften finden die Polymeren hauptsächlich Anwendung bei der Einarbeitung in Sanitärartikeln, wie z. B. in Babywindeln und Damenbinden sowie im Bereich der Pflanzenaufzucht.

Bei den kommerziell verfügbaren superabsorbierenden Polymeren handelt es sich im wesentlichen um vernetzte Polycarboxylate oder Stärke/Acrylsäure-Pfropfcopolymerisate, bei denen die Carboxylgruppen teilweise mit Natrium- oder Kalium-Ionen neutralisiert sind.

Die Herstellung superabsorbierender Polymere erfolgt überwiegend durch Polymerisation wäßriger Lösungen von Mischungen aus teilneutralisierter Acrylsäure und Vernetzer und gegebenenfalls einer Pfropfgrundlage zu einem Polymergel, das nach mechanischer Zerkleinerung getrocknet und auf eine bestimmte Korngröße gemahlen wird. In machen Fällen werden auch Acrylnitril oder Acrylamid als Monomerkomponente verwendet und nach Abschluß der Polymerisation zu Carboxylatgruppen verseift. Alternativ können Polymerpulver auch über eine inverse Suspensionspolymerisation gewonnen werden, bei der die wäßrige Monomerphase in einer Ölphase, die z. B. aus Cyclohexan besteht, mit Hilfsmitteln suspendiert und anschließend polymerisiert wird.

Im Zuge der technischen Weiterentwicklung der superabsorbierenden Polymere hat sich das Anforderungsprofil an diese Produkte über die Jahre deutlich verändert. Während in der Entwicklung der Superabsorber zunächst allein das sehr hohe Quellvermögen bei Kontakt mit Flüssigkeit im Vordergrund stand, hat sich später gezeigt, daß es nicht nur auf die Menge der zu absorbierenden Flüssigkeit ankommt, sondern auch auf die Festigkeit des gequollenen Gels. Es muß ein ausgewogenes Verhältnis von Retention und Gelstärke angestrebt werden, damit im Anwendungsfall die Flüssigkeitsaufnahme auch gegen einen ausgeübten Druck erfolgen kann. Diese spezifische Absorptionseigenschaft wird als Aufnahme unter Druck bezeichnet. Im Zuge der gestiegenen Anforderungen an Superabsorber in Windelkonstruktionen mit niedrigen Flußgehalten und hohen Mengen Superabsorber werden statt der ursprünglichen Prüfbelastung von 21 g/cm<sup>2</sup> (0,3 psi) heute anwendungsbezogene Druckbelastungen bei 42 g/cm<sup>2</sup> (0,6 psi) und vermehrt bei 49 g/cm<sup>2</sup> (0,7 psi) gemessen. Absorber, die im Hygienebereich eingesetzt werden, weisen heute Retentionen von ca. 30 g/g und Absorptionen unter Druck von ca. 20 g/g (0,7 psi) auf.

Durch das Verfahren der nachträglichen Oberflächenvernetzung werden die Superabsorber in ihrem Eigenschaftsprofil verbessert, insbesondere auch in ihrer Aufnahmegeschwindigkeit und in ihrer Flüssigkeitsaufnahme unter Druck, da das bekannte Phänomen des "Gel blocking" unterdrückt wird, bei dem die angequollene Polymerteilchen miteinander verkleben und eine weitere Flüssigkeitsaufnahme und Flüssigkeitsverteilung in der Windel behindern. Während der Nachvernetzung werden die Carboxylgruppen der Polymermoleküle an der Oberfläche der Superabsorberteilchen mit Vernetzungsmitteln unter erhöhter Temperatur vernetzt.

Außer einem hohen Niveau der Retention und der Flüssigkeitsaufnahme unter Druck sollten Superabsorber geringe Mengen an löslichen Anteilen von kleiner 12% enthalten, die aufgrund unvollkommener Vernetzung während der Polymerisationsreaktion auftreten.

Zur Verbesserung der Eigenschaften superabsorbierender Polymere beschreibt der Stand der Technik eine Reihe von Lösungen:

In der DE 35 23 617 C2 sind wasserabsorbierende Mittel beschrieben, die durch Oberflächenvernetzung von absorbierenden Polycarboxylatpulvern mit mehrwertigen Alkoholen bei erhöhten Temperaturen entstehen. Die Produkte weisen ein verbessertes Wasserrückhaltevermögen unter Druck und eine verbesserte Wasserabsorptionsgeschwindigkeit auf und backen beim Zutritt von Flüssigkeit nicht zusammen.

Der DE 40 20 780 C2 ist ein Verfahren zur Herstellung absorbierender Polymere zu entnehmen, bei dem die vorvernetzten, pulverförmigen Polymerteilchen nachträglich mit Alkylencarbonat an der Oberfläche bei 150 bis 300°C vernetzt werden, wodurch eine Verbesserung der Flüssigkeitsaufnahme unter Druck hinsichtlich Geschwindigkeit und Gesamtkapazität erreicht wird.

Aufgrund unbefriedigender Ergebnisse bei der direkten Einwirkung von Oberflächenvernetzern auf Superabsorberteilchen schlägt die EP 317 106 A2 ein Verfahren vor, bei dem Suspensionen von Superabsorberteilchen in hydrophoben Lösemitteln mit ebenfalls suspendierten hydrophilen Vernetzern in Gegenwart von Tensiden umgesetzt werden. Als hydrophile Vernetzer werden mehrwertige Alkohole, Glycidylether und Metallsalze angewendet. Die nachvernetzten Polymerisate weisen eine erhöhte Aufnahmegeschwindigkeit für synthetischen Urin auf.

Die US 5,385,983 schlägt ein Verfahren zur Oberflächenachvernetzung flüssigkeitsabsorbierender Polymere vor, bei dem das durch die Polymerisation entstandene Hydrogel mit einem Oberflächenvernetzer vor der Zerkleinerung beschichtet und anschließend getrocknet wird, ohne bereits eine Nachvernetzung stattfinden zu lassen. Dann wird erhitzt, um die Reaktion des Oberflächenachvernetzers mit dem Polymer ablaufen zu lassen. Die erfindungsgemäßen Produkte weisen eine verbesserte Aufnahmekapazität unter Druck und Absorptionsgeschwindigkeit auf. Als Oberflächenachvernetzer werden mehrwertige Alkohole eingesetzt.

Die in der DE 43 33 056 A1 beschriebenen absorbierenden Polymeren mit verbesserter Retention, Absorption unter Druck und Gelstärke werden durch eine wiederholte Oberflächenachvernetzung von pulverförmigen Absorberteilchen hergestellt.

Aus der DE 196 46 484 A1 sind Polymerisate mit verbesserten Eigenschaften, u. a. auch verbesserter Aufnahmege-

schwindigkeit bekannt, die durch eine spezielle Kombination aus alkoxylierten Vernetzern und Monomeren sowie einer Oberflächenvernetzung erhalten werden.

Wäßrige Flüssigkeiten absorbierende Konstruktionen (Windeln, Inkontinenzprodukte) bestehen in wesentlichen Teilen aus Cellulosefluff und absorbierenden Polymeren. Im Anwendungsfall wirkt die Cellulosefaser als Zwischenspeicher, der die anfallende Flüssigkeit zunächst aufsaugt. Die von der Cellulosefaser aufgenommene Flüssigkeit wird anschließend von den absorbierenden Polymerisateilchen unter Quellung dauerhaft aufgesaugt. Zur Reduzierung des Windelvolumens wird in modernen Windelkonstruktionen im Gegensatz zu älteren Produkten immer weniger voluminöser Fluff und dafür ein immer höherer Anteil von absorbierenden Polymeren eingesetzt. Demzufolge steht immer weniger Fluff als Zwischenspeicher für die aufzusaugende Flüssigkeit zur Verfügung. Damit die Funktionsfähigkeit der Windeln unter diesen Bedingungen erhalten bleibt, müssen die absorbierenden Polymere bei zumindest gleicher Retention und Absorption unter Druck immer schnellere Aufnahmegeschwindigkeiten aufweisen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, Wasser und wäßrige Flüssigkeiten absorbierende, Polymerisate zur Verfügung zu stellen, die eine verbesserte Aufnahmegeschwindigkeit für Wasser, wäßrige und seröse Flüssigkeiten aufweisen und bezüglich der anwendungstechnischen Eigenschaftsparameter der Retention, Absorption unter Druck und der löslichen Anteile den praxisrelevanten Anforderungen zur Verwendung in modernen Windelkonstruktionen oder bei anderen technischen Anwendungen entsprechen. Ferner ist es eine Aufgabe der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von derart verbesserten absorbierenden Polymeren bereitzustellen.

Die Aufgabe wird durch aus Hydrogelen carboxylatgruppenhaltiger Polymere entstandene, an der Oberfläche im pulverigen Zustand nachvernetzte Polymerteilchen gelöst, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie a) durch eine Beschichtung mit mindestens einem Polyalkylenglykol im Hydrogelzustand und b) mit einem Oberflächennachvernetzer, der frei von Polyalkylenglykol ist, hergestellt werden.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Hydrogele werden von Polymeren gebildet, die Carboxylatgruppen enthaltende Strukturelemente aufweisen. Prinzipiell sind dafür alle natürlichen und synthetischen, Hydrogele bildenden Polymere geeignet, sofern sie die Carboxylatgruppen aufweisen. In einer für die erfindungsgemäße Verwendung bevorzugten Ausführungsform sind die die Hydrogele bildenden Polymere aus den folgenden, radikalisch polymerisierten Bestandteilen aufgebaut:

1. 55-99,95 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten, Carboxylgruppen tragenden Monomeren, die zu mindestens 25 Mol.-%, vorzugsweise zu mindestens 50 Mol.-% und besonders bevorzugt zu mindestens 75 Mol.-% neutralisiert sind,
2. 0,05 bis 5,0 Gew.-% eines Vernetzungsmittels,
3. 0 bis 40 Gew.-% weiteren, mit 1. copolymerisierbaren Monomeren,
4. 0 bis 30 Gew.-% einer wasserlöslichen Pfropfgrundlage,

wobei sich die Bestandteile 1. bis 4. zu 100 Gew.-% ergänzen.

In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform werden Hydrolysate von (Meth)acrylnitrilcopolymeren und von Stärke-(Meth)acrylnitril-Pfropfcopolymeren, Hydrolysate von (Meth)acrylamidcopolymeren, sowie Verseifungsprodukte von (Meth)acrylsäurecopolymeren mit ethylenisch ungesättigten Estern als Carboxylatgruppen enthaltende Polymere verwendet.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden Hydrogel bildende Polymere eingesetzt, die organische oder anorganische Füllstoffe, insbesondere faseriger Art enthalten.

Die sauren, cinpolymerisierten Monomerbestandteile der die Hydrogele bildenden Polymerisate sind mindestens zu 25 Mol.-% und bevorzugt zu mindestens 50 Mol.-% und besonders bevorzugt zu mindestens 75 Mol.-% neutralisiert und liegen beispielsweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium- oder Aminsalzsatz bzw. deren Gemische vor.

Polyalkylenglykole im Sinne der Erfindung sind überwiegend lineare Polyether. Erfindungsgemäß zu verwendende Polyalkylenglykole werden beispielsweise nach bekannten Verfahren durch Polyaddition von Ethylenoxid, Propylenoxid und Tetrahydrofuran an Wasser oder Alkohole hergestellt. Die bei Verwendung mehrwertiger Alkohole entstehenden, verzweigten Polyalkylenglykole sind ebenfalls erfindungsgemäß einsetzbar. Erfindungsgemäße Polyalkylenglykole können auch als Blockcopolymere vorliegen, insbesondere als Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid.

Erfindungsgemäß zu verwendende Polyalkylenglykole haben ein mittleres Molekulargewicht von größer 200, vorzugsweise von größer 600 und ganz besonders bevorzugt von größer 1000. Ein weiteres bevorzugtes Merkmal der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyalkylenglykole besteht darin, daß sie aus mindestens 95%, besonders bevorzugt aus mindestens 99% Ethylenoxideinheiten aufgebaut sind.

Bevorzugt werden Polyethylenglykole eingesetzt, wobei solche von linearem Polymeraufbau besonders bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäßen Polyalkylenglykole werden in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Polymerisatgehalt des Polymergels dem Polymergel zugesetzt. Die Polyalkylenglykole können sowohl in direkter Form als auch in Form einer Lösung aufgebracht werden. Polyalkylenglykole werden, falls sie im festen Aggregatzustand vorliegen, häufig erwärmt, um sie in einen flüssigen Zustand zu überführen, aus dem heraus sie vorteilhaft auf die Hydrogele aufgesprüht werden können. Geeignete Lösemittel für die Polyalkylenglykole sind beispielsweise Wasser oder polare organische Lösemittel bzw. deren Gemische, bevorzugt wird Wasser verwendet. Die Konzentration der Polyalkylenglykole in dem Lösemittel kann in weiten Grenzen schwanken und liegt meistens im Bereich von 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-%. Bei der Herstellung der Lösung ist auch darauf zu achten, daß die spätere Verarbeitbarkeit der Lösung nicht durch eine zu hohe Konzentration und damit eine zu hohe Viskosität erschwert wird, die beispielsweise bei einem Auftrag auf das Gel mittels Sprühdüsen hinderlich ist.

Zur erfindungsgemäßen Nachvernetzung der Oberfläche der Polymerteilchen werden Verbindungen eingesetzt, die mindestens zwei funktionelle Gruppen besitzen und die die funktionellen Gruppen des Polymerisates an der Oberfläche

der Polymerteilchen vernetzen können. Dabei sind Alkohol-, Amin-, Aldehyd-, Glycidyl-, Epichlor- und Isocyanatfunktionen bevorzugt, wobei auch Vernetzermoleküle mit mehreren verschiedenen Funktionen einsetzbar sind. Beispiele für Nachvernetzungsmittel sind: Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Propylenglykol, Diethanolamin, Triethanolamin, Sorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Polyvinylalkohol, Sorbit, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Polyepoxide wie etwa Ethylenglykoldiglycidylether, Aziridine und Polyisocyanate. Bevorzugt wird mit Ethylencarbonat als Nachvernetzungsmittel gearbeitet. Die Nachvernetzungsmittel werden in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1–5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1–1,5 Gew.-% bezogen auf das nachzuvernetzende Polymer eingesetzt.

Die erfindungsgemäß zusammengesetzten Absorbenteilchen zeigen eine verbesserte Aufnahmegeschwindigkeit für Wasser, wäßrige und seröse Flüssigkeiten und Blut. Gegenüber einem, gemäß dem Stand der Technik nur nachvernetzten und nicht mit Polyalkylenglykol versehenen Absorbenteilchen ist ein deutlicher Anstieg der Aufnahmegeschwindigkeit festzustellen.

Darüber hinaus zeigen die erfindungsgemäßen Superabsorber eine günstige Kombination von Eigenschaften. Nach erfolgter Flüssigkeitsaufnahme zeichnen sich die gequollenen Gelpartikel durch einen trocknen Griff aus, d. h. sie haben nicht die unerwünschte nasse, klebrige Oberfläche, die bei unzureichender Vernetzung/Nachvernetzung entsteht. Die erfindungsgemäßen Superabsorber weisen eine Retention von mindestens 26 g/g, bevorzugt von mindestens 28 g/g auf. Die Flüssigkeitsaufnahme unter einem Druck von 21 g/cm<sup>2</sup> (0,3 psi) beträgt mindestens 28 g/g und bei einem Druck von 49 g/cm<sup>2</sup> (0,7 psi) ist sie größer 20 g/g, bevorzugt größer 23 g/g. Die löslichen Anteile, gemessen nach 16 h liegen bei höchstens 12 Gew.-%, bevorzugt jedoch unter 10 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Polymerisatteilchen werden durch ein Verfahren erhalten, das durch die folgenden Schritte gekennzeichnet ist:

- a) mindestens teilweises Benetzen von Teilchen eines Hydrogels von wasserabsorbierenden Polymeren mit mindestens einem Polyalkylenglykol in direkter Form oder in Form einer Lösung,
- b) Trocknen der Mischung des Hydrogels des wasserabsorbierenden Polymeren mit dem Polyalkylenglykol unter Bedingungen, daß ein pulverförmiger, rieselfähiger Zustand erreicht wird,
- c) gegebenenfalls Verringern der Teilchengröße des getrockneten beschichteten absorbierenden Polymeren mittels mechanischer Einrichtungen,
- d) Beschichten der getrockneten Teilchen des wasserabsorbierenden Polymeren mit einem Oberflächennachvernetzer in direkter Form oder in Form einer Lösung und
- e) Erwärmen der beschichteten wasserabsorbierenden Teilchen unter Bedingungen, daß sich Oberflächennachvernetzer und Carboxylgruppen des wasserabsorbierenden Polymeren so umsetzen, daß die Oberfläche nachvernetzt wird.

Ein wesentliches Merkmal der Erfindung ist, daß die Zugabe der Polyalkylenglykole im Gelzustand des Polymerisates erfolgt und von der nachfolgenden Oberflächennachvernetzung durch den Verfahrensschritt der Trocknung getrennt ist.

Die alleinige Verwendung von Polyalkylenglykol bzw. die gemeinsame Zugabe von Polyalkylenglykol und Nachvernetzer führt nicht zu den gewünschten Produkten, die eine hohe Retention, Absorption unter Druck und eine verbesserte Aufnahmegeschwindigkeit in sich vereinen.

Die Verbesserung der Aufnahmegeschwindigkeit durch das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich durch den Aufnahmegeschwindigkeitsindex AVI beschreiben, der als Quotient aus der Aufnahmegeschwindigkeit AV<sup>1</sup> des erfindungsgemäß hergestellten Produktes und der Aufnahmegeschwindigkeit AV<sup>2</sup> des entsprechenden Produktes ohne Polyalkylenglykolzusatz gebildet wird. AVI nimmt für erfindungsgemäße Produkte einen Wert von größer 1,0, bevorzugt von größer 1,2 und besonders bevorzugt von größer 1,4 an.

Der gemäß der vorliegenden Erfindung vorzunehmende Zusatz von Polyalkylenglykol zu den Hydrogelpartikeln, die vorzugsweise 35 bis 95 Gew.-% und besonders bevorzugt 45 bis 85 Gew.-% Wasser enthalten, kann bereits während der Zerkleinerung des bei der Lösungspolymerisation anfallenden Gelkörpers in technisch üblichen Zerkleinerungsapparaten erfolgen. Auf bereits zerkleinerte Gelkörper wird das Polyalkylenglykol vorzugsweise als Lösung aufgebracht, die gegebenenfalls mittels Düsen aufgesprüht wird. Im Falle der Suspensionspolymerisation wird das Polyalkylenglykol vorteilhafterweise auf die noch suspendierten Polymerteilchen aufgetragen. Während des Zusatzes des Polyalkylenglykols können die Temperaturen des Hydrogels bei bis zu 150°C liegen.

Die in wäßrigen Polymerisationsprozessen anfallenden Hydrogele können direkt in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Andererseits ist es aber auch möglich, von getrockneten Polymerteilchen auszugehen, diese aufzuquellen und dann dem erfindungsgemäßen Verfahren zuzuführen. Dies bietet sich insbesondere dann an, wenn die Carboxylatgruppen enthaltenden Polymere in einer nichtwäßrigen Fahrweise hergestellt wurden.

Nach dem Zusatz des Polyalkylenglykols werden die zerkleinerten Gelteilchen so weit getrocknet, daß ein pulverförmiger, rieselfähiger Zustand erreicht wird. Für gewöhnlich liegt dann ein Feuchtigkeitsgehalt von unter 25 Gew.-%, vorzugsweise von unter 20 Gew.-% vor. Insbesondere wird ein Feuchtigkeitsgehalt von kleiner oder gleich 15 Gew.-% bevorzugt. Dies kann durch übliche Trockner, wie etwa Bandrockner oder Taumeltrockner erreicht werden, in denen Trocknungstemperaturen bis zu 175°C auftreten können oder aber im Falle der Suspensionspolymerisate durch eine azeotrope Entwässerung, bei der die kontinuierliche Öl-Phase als Schlepplmittel benutzt wird. Hierbei wird die Entwässerungstemperatur durch den Siedepunkt des Azeotrops bestimmt.

Die getrockneten, mit Polyalkylenglykol versehenen Polymerteilchen werden nach einer, gegebenenfalls vorzunehmenden Zerkleinerung/Mahlung, bei der technisch übliche Zerkleinerungs- und Mahlorgane eingesetzt werden und wobei eine bevorzugte Teilchengröße von kleiner 5 mm, bevorzugt kleiner 2 mm eingestellt wird, dem Nachvernetzungsprozeß zugeführt.

Die Nachvernetzer können sowohl direkt als auch in Form einer Lösung aufgebracht werden. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise Wasser oder polare organische Lösemittel bzw. deren Gemische, bevorzugt wird Wasser verwendet.

Die Konzentration der Nachvernetzer in dem Lösemittel kann in weiten Grenzen schwanken und liegt meistens im Bereich von 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise in einem Bereich von 1 bis 60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 5 bis 35 Gew.-%.

Bei der Zugabe der Nachvernetzer ist auf eine starke Durchmischung der Polymerteilchen zu achten. Geeignete Mischaggregate zum Aufbringen des Nachvernetzungsmittels sind z. B. Patterson-Kelley-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödigemischer, Ruberg-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer und Wirbelschichtmischer sowie kontinuierlich arbeitende senkrechte Mischer, in denen das Pulver mittels rotierender Messer in schneller Frequenz gemischt wird (Schugi-Mischer). Nachdem der Nachvernetzer mit den Polymerteilchen vermischt worden ist, wird zur Durchführung der Nachvernetzungsreaktion auf Temperaturen von 80 bis 250°C, bevorzugt auf 135 bis 250°C und besonders bevorzugt auf 150 bis 200°C erhitzt. Die optimale Zeitdauer der Nacherhitzung kann für die einzelnen Vernetzertypen mit wenigen Versuchen leicht ermittelt werden. Sie ist durch den Punkt begrenzt, bei dem das gewünschte Eigenschaftsprofil des Superabsorbers infolge von Hitzeschädigung wieder zerstört wird. Beispielsweise liegen die Vernetzungszeiten für Temperaturen von 180°C für gewöhnlich unter 30 Minuten.

Das Verfahrensprinzip der Nachvernetzung ist beispielsweise in den Patentschriften US 43 40 706, DE 37 13 601, DE 28 40 010, DE 40 20 780 beschrieben und soll hiermit durch Verweis Bestandteil des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens werden.

Die Oberflächennachvernetzung der im Suspensionspolymerisationsverfahren gebildeten Polymerteilchen kann vorteilhafterweise noch im Stadium der Suspension nach der azeotropen Entwässerung vorgenommen werden. Der Vernetzer gelangt dabei über die kontinuierliche Phase auf die Oberfläche der Polymerteilchen und kann dort vernetzend wirken. Auch hier kann der Vernetzer sowohl direkt als auch in Form einer Lösung eingebracht werden. Gegebenenfalls müssen die mit dem Nachvernetzer behandelten Suspensionspolymerteilchen nach ihrer Isolierung nochmals durch Einwirken von erhöhter Temperatur endgültig nachvernetzt werden.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden, Carboxylatgruppen enthaltenden Polymere können als Carboxylgruppen tragende Monomere beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure bzw. deren Gemische eingesetzt werden. Die Verwendung von Acrylsäure allein bzw. deren Gemische ist bevorzugt.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden, Carboxylatgruppen enthaltenden Polymere können Vernetzer alleine oder in Kombination in Mengen von 0,05–5,0 Gew.-%, bevorzugt zu 0,05–2,0 Gew.-% und besonders bevorzugt zu 0,1–1,0 Gew.-% bezogen auf die Monomere eingesetzt werden. Bevorzugte Vernetzer sind solche, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten, wie z. B. Methylenbisacrylamid bzw. -methacrylamid oder Ethylenbisacrylamid, ferner Ester der ungesättigten Mono- oder Polycarbonsäuren von Polyolen, wie Diacrylate oder Triacrylate, z. B. Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, sowie deren Alkoxylate mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid, ferner Allylverbindungen und deren Alkoxylate wie Allyl(meth)acrylat, Allyl(EO)<sub>1–30</sub>(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxietan, Di- und Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure bzw. phosphorigen Säure. Weiterhin sind Verbindungen, die mindestens eine gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppe besitzen, einsetzbar. Als Beispiel seien die N-Methylolverbindungen von Amiden, wie Methacrylamid bzw. Acrylamid und die davon abgeleiteten Ether, sowie Di- und Polyglycidylverbindungen genannt.

Optional können bei der Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden, Carboxylatgruppen enthaltenden Polymere weitere, in der wässrigen Monomerlösung weitgehend lösliche Comonomere zur Modifizierung der Eigenschaften enthalten sein. Solche Comonomere können beispielsweise (Meth)acrylamid, (Meth)acrylnitril, Vinylpyrrolidon, Vinylacetamid, 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure, Vinylsulfonsäure, (Meth)allylsulfonsäure, Hydroxyethylacrylat, Alkylpolyethylenglykol(meth)acrylate, Alkylaminoalkyl(meth)acrylate, Alkylaminopropylacrylamide, Acrylamidpropyltrimethylammoniumchlorid oder deren Gemische sein. Derartige Comonomere sollten einen Anteil von 40 Gew.-% nicht überschreiten, da sie die Quellfähigkeit des Superabsorbers gegebenenfalls beeinträchtigen können.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden, Carboxylatgruppen enthaltenden Polymere können wasserlösliche Polymere als Pflropfgrundlage enthalten, wobei Mengen bis zu 30 Gew.-% bevorzugt sind. Dazu zählen unter anderem teil- oder vollverseifte Polyvinylalkohole, Stärke oder Stärkederivate, Cellulose oder Cellulosederivate, Polyacrylsäuren, Polyglykole oder deren Gemische.

Neben Polymerisaten, die durch vernetzende Polymerisation teilneutralisierter Acrylsäure erhalten werden, werden bevorzugt solche verwendet, die zusätzliche Anteile von pflropfpolymerisierter Stärke und/oder Polyvinylalkohol enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden, Carboxylatgruppen enthaltenden Polymere kann nach einer Vielzahl von technisch bekannten Verfahren geschehen.

Nach einer der gängigsten Verfahren wird die teilneutralisierte Acrylsäure in wässriger Lösung in Gegenwart der Vernetzer, Comonomere und Polymerzusatz durch radikalische Polymerisation in ein Gel überführt, das etwa 35 bis 95% Wasser enthält und das anschließend mechanisch in kleine Teilchen zerkleinert wird. Geeignete Vorrichtungen arbeiten beispielsweise mit Schneidmessern, oder etwa nach dem Prinzip eines Fleischwolfes. Die Lösungspolymerisation wird z. B. auf Polymerisationsbändern oder in Polymerisationsrührern kontinuierlich durchgeführt. Die diskontinuierliche Fahrweise kann ebenfalls angewandt werden. Die Patentliteratur weist sowohl ein breites Spektrum an Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der Konzentrationsverhältnisse, Temperaturen, Art und Menge der Initiatoren als auch eine Vielzahl von Nachvernetzungsmöglichkeiten aus. Typische Verfahren sind in den folgenden Patentschriften beschrieben: US 4 076 663, US 4 286 082, DE 27 06 135, DE 35 03 458, DE 35 44 770, DE 40 20 780, DE 42 44 548, DE 43 23 001, DE 43 33 056, DE 44 18 818.

Auch absorbierende Polymere aus inversen Suspensions- und Emulsionspolymerisationsverfahren können als Ausgangspolymerge zur Herstellung von erfindungsgemäßen Polymeren angewendet werden. In diesen Verfahren wird eine wässrige, teilneutralisierte Acrylsäurelösung mit Hilfe von Schutzkolloiden und/oder Emulgatoren in einem hydrophoben, organischen Lösungsmittel dispergiert und durch Radikalinitiatoren die Polymerisation gestartet. Die Vernetzer sind entweder in der Monomerlösung gelöst und werden mit dieser zusammen dosiert oder aber separat und gegebenen-

falls nachträglich zugefügt. Die Zugabe von gegebenenfalls vorhandenen polymeren Pfropfgrundlagen erfolgt über die Monomerlösung oder durch direkte Vorlage in die Ölphase. Nach Beendigung der Polymerisation liegen die Hydrogele als kleine Teilchen in suspendierter Form vor.

Die erfindungsgemäßen hydrophilen Superabsorber finden überall dort ihre Verwendung, wo Wasser, wäßrige Flüssigkeiten und Blut absorbiert werden müssen. Dazu gehören beispielsweise die Anwendungen in Hygieneartikeln in Form von Windeln für Kleinkinder und Inkontinenzprodukten für Erwachsene, in Damenbinden, in Wundpflastern, in Lebensmittelverpackungen, im Agrarbereich bei der Pflanzenaufzucht, in Isolierungen für strom- und lichtleitende Kabel, in absorbierenden Flächegebilden aus Papier, wasserlöslichen Polymeren, thermoplastischen Kunststoffen und Schäumen, sowie als Träger für Düngemittel und andere Wirkstoffe mit der Aufgabe der zeitlich verzögerten Freisetzung des Wirkstoffs an die Umgebung.

Für die Verarbeitung der Superabsorber werden je nach Anwendungsfall unterschiedliche Siebfractionen eingesetzt, so z. B. in Windeln für gewöhnlich zwischen 100 und 800  $\mu$ , für Kabelisolierungen unter 100  $\mu$ , d. h. im Falle der Anwendung in Kabeln sind die Feinanteile der Superabsorber wegen ihrer Tendenz zum Abblocken von eindringendem Wasser von Vorteil. In der Windel ist dieser Effekt unerwünscht, da er die Flüssigkeitsaufnahme und Verteilung behindert, deshalb wählt man für dieses Anwendungsgebiet gröbere Siebfractionen aus. In den folgenden Beispielen werden die Herstellung und Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymerisate erläutert und in dem Kapitel Prüfmethode werden die Vorschriften zur Bestimmung der Eigenschaften der Superabsorber beschrieben.

## Prüfmethode

### 1. Retention (Ret)

Die Retention wird nach der Teebeutelmethode bestimmt. Hierbei werden 200 mg Prüfsubstanz in einem Teebeutel eingeschweißt und für 30 Minuten in einer 0,9%igen NaCl-Lösung eingetaucht, 10 Minuten abgetropft und in einer Schleuder (23 cm Durchmesser, 1400 UPM) 5 Minuten geschleudert und gewogen. Einen Teebeutel ohne wasserabsorbierendes Polymerisat läßt man als sogenannten Blindwert mitlaufen:

$Ret = (Auswaage - Blindwert) / Einwaage \text{ (g/g)}$

### 2. Flüssigkeitsaufnahme unter Druck (AAP)

Die Fähigkeit eines wasserabsorbierenden Polymerisates unter einem definiertem Druck Flüssigkeit aus einem Reservoir aufzunehmen [Absorption Against Pressure (21  $\text{g/cm}^2 = 0,3 \text{ psi} = AAP_{0,3}$ ), (49  $\text{g/cm}^2 = 0,7 \text{ psi} = AAP_{0,7}$ )] wird wie folgt bestimmt: 900 mg Prüfsubstanz werden in einem Plastikzylinder (Innendurchmesser = 6 cm, Höhe = 5 cm) mit Siebgewebe (Maschenweite = 400 mesh) als Boden eingewogen, gleichmäßig verteilt und mit einem definiertem Gewicht in Form einer Kunststoffplatte (Durchmesser = 5,98 cm) zusammen mit einem Metallstempel (Durchmesser = 5,98 cm) belastet. Die Kunststoffplatte liegt zwischen Prüfsubstanz und Metallstempel. Die ganze Prüfeinheit wird anschließend auf eine mit einem Filterpapier abgedeckte und mit 0,9%iger NaCl-Lösung getränkte Glasfilterplatte (Durchmesser = 12 cm, Porosität = 0) gestellt. Die Filterplatte liegt bis zu ihrer Oberkante in der NaCl-Lösung. Man läßt die Prüfsubstanz 60 Minuten Flüssigkeit aufnehmen:

$AAP = (\text{Gewicht der Prüfeinheit vor dem Saugen} - \text{Gewicht der Prüfeinheit nach dem Saugen}) / \text{Einwaage Prüfsubstanz (g/g)}$

### 3. Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme (AV)

Bei diesem Test wird die Zeit gemessen, in der 1 g Superabsorber 20 g einer synthetischen Urinlösung (Jayco-Lösung) bei Raumtemperatur aufsaugt. Die synthetische Urinlösung ist in der EP 0 640 330 A1, Seite 15 vorbeschrieben und besteht aus einer Lösung von 2,0 g KCl, 2,0 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,85 g  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , 0,15 g  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 0,19 g  $\text{CaCl}_2$  und 0,23 g  $\text{MgCl}_2$  in einem Liter destillierten Wasser. Der Ablauf dieser Prüfung ist in der EP 443 627, Seite 12 als "Free-Swell-Rate" beschrieben.

$AV \text{ [g/g/s]} = 20 \text{ g Jayco-Lösung} / 1 \text{ g Absorber} / \text{Zeit(s) f. d. Absorption der Jayco-Lösung}$

$AV^1$  ist die Aufnahmegeschwindigkeit erfindungsgemäßer Produkte mit Polyalkylenglykolzusatz und Nachvernetzung,  $AV^2$  ist die Aufnahmegeschwindigkeit von Produkten ohne Polyalkylenglykolzusatz aber mit Nachvernetzung.

Der Aufnahmegeschwindigkeitsindex AVI ist der Quotient aus  $AV^1/AV^2$  und ist ein Maß für die Erhöhung der Aufnahmegeschwindigkeit durch den erfindungsgemäßen Zusatz von Polyalkylenglykol.

Der Wert der Free-Swell-Rate in 0,9%iger NaCl-Lösung kann einfach durch die Umrechnung nach der Beziehung  $AV(0,9\%NaCl) \text{ [g/g/s]} = 0,73232 \cdot AV(\text{Jayco}) + 0,0015$  bestimmt werden.

### 4. Lösliche Anteile)

Die löslichen Anteile werden nach dem Meßprinzip bestimmt, welches in der Re 32 649, Seite 21 als C 1 beschrieben ist. Statt wie dort synthetischer Urin wird 100 ml 0,9%-iger Kochsalzlösung verwendet. Die angegebenen Werte wurden nach einer Extraktionszeit von 16 Stunden ermittelt.

## Beispiele

Alle %-Angaben bedeuten, wenn nicht anders angegeben, Gew.-%.

## Vergleichsbeispiel V1

Der Gelblock (884 g/314 g TS) eines durch wäßrige, radikalische Lösungspolymerisation gewonnenen Polymerisates aus mit ethoxyliertem Trimethylolpropantriacyrat/Allylalkohol-Methacrylat vernetzter, zu 70 Mol.% neutralisierter Acrylsäure wurde zerkleinert, gewölft und im Heißlufttrockenschrank bei 150°C über 2 Stunden getrocknet. Im Anschluß daran wurde das Polymer gemahlen und auf eine Kornfraktion von 150 bis 850 µm abgesiebt. Zuletzt wurde die Kornfraktion auf das Verhältnis  $m(150-300 \mu\text{m})/m(300-850 \mu\text{m}) = 35\%/65\%$  eingestellt. In Anlehnung an die DE 40 20 780 C2 wurde das Pulver mit einer Lösung bestehend aus 0,5% Ethylencarbonat/2% Wasser/4% Aceton, bezogen auf Polymerisat, durch intensives Mischen beschichtet und für 25 Minuten bei 180°C im Ofen nachvernetzt.

## Beispiel 1-11

Ein Gelblock von 884 g, gemäß Vergleichsbeispiel 1, wird in einem Fleischwolf zerkleinert und die Gelfragmente mit 60 g einer 10- bis 20%igen Polyethylenglykol-Lösungen homogen besprüht. Die Zugabemengen an Polyethylenglykol bezogen auf Polymer sind für die Beispiele 1 bis 11 in der Tabelle 1 aufgeführt. Nach der quantitativen Aufbringung des Polyglykols wurde im Heißlufttrockenschrank bei 150°C über 2 Stunden getrocknet. Anschließend wurde das Polymer gemahlen und auf die im Vergleichsbeispiel 1 angegebene Kornfraktion eingestellt und mit einer Lösung bestehend aus 0,5% Ethylencarbonat/2% Wasser/4% Aceton, bezogen auf Polymerisat, durch intensives Mischen beschichtet und für 25 Minuten bei 180°C im Ofen erhitzt.

Tabelle 1

Beispiel	PEG-Typ	PEG-Gehalt
	Molgewicht	[Gew.%]
Vergl. 1	ohne	ohne
1	1500	1,91
2	1500	3,82
3	3000	1,91
4	3000	3,82
5	6000	1,91
6	6000	3,82
7	10000	2,55
8	10000	3,18
9	10000	3,82
10	20000	1,91
11	20000	3,82

Die Produkteigenschaften sind in der nachfolgenden Tabelle 2 aufgeführt:

Tabelle 2

Bsp.	Ret [g/g]	AAP [g/g]	LA [%]	AV [g/g/s]	AVI
	Vorprod.	nach-	nachvern.	nach-	
		vernetzt	(0,3 / 0,7psi)	vernetzt	AV <sup>1</sup> AV <sup>2</sup>
V1	35,8	31,0	32,3 / 24,4	9,5	0,50
1	36,5	30,3	31,5 / 24,8	8,7	0,55 1,10
2	36,4	30,0	31,6 / 23,2	8,8	0,62 1,24
3	36,8	30,4	31,8 / 25,0	8,2	0,53 1,06
4	37,3	30,8	31,9 / 23,4	8,2	0,68 1,36
5	35,6	30,0	32,2 / 24,8	7,8	0,59 1,18
6	37,1	31,8	32,3 / 22,0	8,8	0,80 1,60
7	34,7	30,4	29,8 / 22,9	9,4	0,64 1,28
8	35,3	31,0	30,4 / 23,0	8,6	0,65 1,30
9	35,2	32,3	30,1 / 22,9	8,2	0,70 1,40
10	36,9	30,5	31,9 / 25,1	9,3	0,60 1,20
11	35,1	30,7	30,3 / 22,1	8,5	0,87 1,74

Vergleichsbeispiel V2

In Anlehnung an die Verfahrensweise der US 5,385,983 wurde das Polymergel aus dem Vergleichsbeispiel 1 mit Polyglykol entsprechend Beispiel 9 behandelt und nach der Trocknung zusätzlich für 25 Minuten bei 180°C nacherhitzt.

Tabelle 3

Beispiel	Ret	AAP <sub>(0,7)</sub>	LA (%)	AV
	(g/g)	(g/g)	(%)	(g/g/s)
V2	36,3	7,1	9,4	0,70

V2 macht im Vergleich zum Beispiel 9 deutlich, daß die alleinige Verwendung des Polyethylenglykols (d. h. bei Verzicht auf den Zusatz von Nachvernetzer) zwar eine Steigerung der Aufnahmegeschwindigkeit ermöglicht, jedoch findet keine Steigerung der wichtigen anwendungstechnischen Parameter Retention und Absorption unter Druck statt.

Vergleichsbeispiele V3 und V4

Die Herstellung erfolgt wie in Beispiel 10, jedoch wird keine getrennte Behandlung mit Polyethylenglykol und dem Nachvernetzer Ethylencarbonat durchgeführt, sondern die beiden Substanzen werden vorgelöst und gemeinsam angewendet. Bezogen auf das zu beschichtende Polymerisat besteht diese Lösung aus 0,5% Ethylencarbonat/2% Wasser/4% Aceton/2,42% Polyethylenglykol (V3). In V4 enthält die Lösung, bezogen auf das Polymerisat statt 2,42% nun 4,84% Polyethylenglykol. Nach der Beschichtung des Polymerisates wird für 30 Minuten bei 180°C im Ofen erhitzt.

Tabelle 4

Beispiel	Ret (g/g)		AAP <sub>(0,7)</sub> (g/g)		LA (%)	AV(g/g/s)
	Vorprod.	nachv.	Vorprod.	nachv.		
V3	34,8	30,9	31,2	22,7	9,7	0,48
V4	34,8	30,8	31,4	22,4	9,7	0,48

Die Vergleichsbeispiele V3 und V4 machen deutlich, daß die gemeinsame Anwendung von Polyethylenglykol und Nachvernetzer zu keiner Verbesserung der Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme führt.

## Patentansprüche

1. Aus Hydrogelen carboxylatgruppenhaltiger Polymere entstandene, an der Oberfläche im pulverigen Zustand nachvernetzte, Wasser, wäßrige und seröse Flüssigkeiten absorbierende Polymerteilchen, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie
  - a) durch eine Beschichtung mit mindestens einem Polyalkylenglykol im Hydrogelzustand und
  - b) mit einem Oberflächennachvernetzer, der frei von Polyalkylenglykol ist, herstellbar sind.
2. Wasser, wäßrige und seröse Flüssigkeiten absorbierende Polymerteilchen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die das Hydrogel bildenden carboxylatgruppenhaltigen Polymeren aus folgenden, radikalisch polymerisierten Bestandteilen aufgebaut sind:
  - 2.1 55–99,95 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten, Carboxylgruppen tragenden Monomeren, die zu mindestens 25 Mol.%, vorzugsweise zu mindestens 50 Mol.% und besonders bevorzugt zu mindestens 75 Mol.% neutralisiert sind,
  - 2.2 0,05 bis 5,0 Gew.-% eines Vernetzungsmittels,
  - 2.3 0 bis 40 Gew.-% weiteren, mit 2.1 copolymerisierbaren Monomeren,
  - 2.4 0 bis 30 Gew.-% einer wasserlöslichen Pfropfgrundlage,
 mit der Maßgabe, daß sich 2.1 bis 2.4 zu 100 Gew.-% ergänzen.
3. Wasser, wäßrige und seröse Flüssigkeiten absorbierende Polymerteilchen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die das Hydrogel bildenden carboxylatgruppenhaltigen Polymeren aus der Gruppe der Hydrolysate von (Meth)acrylnitrilcopolymeren und von Stärke-(Meth)acrylnitril-Pfropfcopolymeren, aus der Gruppe der Hydrolysate von (Meth)acrylamidcopolymeren, sowie aus der Gruppe der Verseifungsprodukte von (Meth)acrylsäurecopolymeren mit ethylenisch ungesättigten Estern ausgewählt ist.
4. Wasser, wäßrige und seröse Flüssigkeiten absorbierende Polymerteilchen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyalkylenglykol aus mindestens 95%, vorzugsweise mindestens 99% Ethylenoxid-Einheiten aufgebaut ist.
5. Wasser, wäßrige und seröse Flüssigkeiten absorbierende Polymerteilchen nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyalkylenglykol ein Polyethylenglykol mit linearem Molekülaufbau ist.
6. Wasser, wäßrige und seröse Flüssigkeiten absorbierende Polymerteilchen nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyalkylenglykol ein mittleres Molekulargewicht von größer 200, vorzugsweise von größer 600 und ganz besonders bevorzugt von größer 1000 aufweist.
7. Wasser, wäßrige und seröse Flüssigkeiten absorbierende Polymerteilchen nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyalkylenglykol in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 5 Gew.-% bezogen auf den Polymerisatgehalt des Polymergels vorhanden ist.
8. Wasser, wäßrige und seröse Flüssigkeiten absorbierende Polymerteilchen nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächennachvernetzer in einer Konzentration von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 1,5 Gew.-% bezogen auf das Polymerisat eingesetzt werden und aus der Gruppe der Polyole, Polyepoxide, Polyamine, Polyaminoalkohole, Polyisocyanate oder Alkylencarbonate ausgewählt sind, wobei Alkylencarbonate bevorzugt sind.
9. Verfahren zur Herstellung von an der Oberfläche nachvernetzten, Wasser und wäßrige Flüssigkeiten absorbierenden, aus carboxylatgruppenhaltigen Polymeren bestehende Polymerteilchen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, gekennzeichnet durch
  - a) mindestens teilweises Benetzen von Teilchen eines Hydrogels von wasserabsorbierenden Polymeren mit mindestens einem Polyalkylenglykol in direkter Form oder in Form einer Lösung,
  - b) Trocknen der Mischung des Hydrogels des wasserabsorbierenden Polymeren mit dem Polyalkylenglykol unter Bedingungen, daß ein pulverförmiger, rieselfähiger Zustand erreicht wird,
  - c) gegebenenfalls Verringern der Teilchengröße des getrockneten beschichteten absorbierenden Polymeren mittels mechanischer Einrichtungen,
  - d) Beschichten der getrockneten Teilchen des wasserabsorbierenden Polymeren mit einem Oberflächennachvernetzer in direkter Form oder in Form einer Lösung und
  - e) Erwärmen der beschichteten wasserabsorbierenden Teilchen unter Bedingungen, daß sich Oberflächennachvernetzer und Carboxylgruppen des wasserabsorbierenden Polymeren so umsetzen, daß die Oberfläche nachvernetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) das Hydrogel und das Polyalkylenglykol bei Temperaturen bis zu 150°C miteinander in Kontakt gebracht werden,
- b) die Trocknung der Mischung aus Hydrogel und Polyalkylenglykol bei Temperaturen bis 175°C durchgeführt wird,
- c) die Teilchengröße der getrockneten beschichteten Teilchen auf unter 5 mm, vorzugsweise auf unter 2 mm verringert wird,
- d) der Oberflächennachvernetzer unter kontinuierlicher Durchmischung der Teilchen aufgebracht wird und
- e) die Oberflächennachvernetzung bei Temperaturen von 80°C bis 250°C stattfindet.

11. Verfahren nach Anspruch 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß ein Hydrogel mit einem Feuchtigkeitsgehalt von vorzugsweise 35 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 45 bis 85 Gew.-% mit einer 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-% Polyalkylenglykol enthaltenden Lösung in Kontakt gebracht wird.

12. Verfahren nach Anspruch 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerteilchen vor der Oberflächennachvernetzung einen Feuchtigkeitsgehalt von kleiner 25 Gew.-%, bevorzugt von kleiner 20 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von kleiner oder gleich 15 Gew.-% aufweisen und die Nachvernetzung vorzugsweise bei 135 bis 250°C und besonders bevorzugt bei 150 bis 200°C erfolgt und gegebenenfalls mehrfach durchgeführt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß ein Produkt mit einem Aufnahme-geschwindigkeitsindex AVI von größer 1,0, bevorzugt größer 1,2 und besonders bevorzugt größer 1,4 erzeugt wird.

14. Verwendung der Wasser und wäßrige Flüssigkeiten absorbierenden Polymerteilchen nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten, insbesondere in Konstruktionen zur Aufnahme von Körperflüssigkeiten, in geschäumten oder nicht geschäumten Flächengebilden, in strom- oder lichtleitenden Kabeln, in Verpackungsmaterialien, in Bodenverbesserungsmitteln, bei der Pflanzenaufzucht und als Träger für Düngemittel oder andere Wirkstoffe, die über einen längeren Zeitraum wieder verzögert an die Umgebung abgegeben werden.